

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 3/32, 3/34, C08L 77/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/36022 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. August 1998 (20.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00595 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 1998 (04.02.98) (30) Prioritätsdaten: 197 05 998.8 17. Februar 1997 (17.02.97) DE 197 14 900.6 10. April 1997 (10.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLATT, Martin [DE/DE]; Beethovenstrasse 5, D-68165 Mannheim (DE). GRUTKE, Stefan [DE/DE]; Stephanstrasse 6, D-67434 Neustadt (DE). HEITZ, Thomas [DE/DE]; Lessingstrasse 15, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). RAUSCHENBERGER, Volker [DE/DE]; Budapest Strasse 28, D-67069 Ludwigshafen (DE). PLESNIVY, Thomas [DE/DE]; Bergzaberner Strasse 6, D-67067 Ludwigshafen (DE). WOLF, Peter [DE/DE]; Römerstrasse 14, D-67281 Kirchheim (DE). WÜNSCH, Josef [DE/DE]; Gartenstrasse 31c, D-67105 Schifferstadt (DE). FISCHER, Michael [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 29, D-67071 Ludwigshafen (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: FLAMEPROOF THERMOPLASTIC MOLDING MATERIALS (54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN (57) Abstract The invention relates to thermoplastic molding materials containing A) 10–98 wt. % of a polyamide, B) 1–20 wt. % red phosphor, C) 0.1–15 wt. % of a delaminated sheet silicate (phyllosilicate), D) 0–70 wt. % other additives and processing agent aids, wherein the sum of the weight percentages of constituents A) to D) amount to 100 %. (57) Zusammenfassung Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 10 bis 98 Gew.-% eines Polyamids, B) 1 bis 20 Gew.-% roter Phosphor, C) 0,1 bis 15 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikates (Phyllosilikates), D) 0 bis 70-Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) 100 % ergibt.		

AQ

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Flammgeschützte thermoplastische Formmassen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 10 bis 98 Gew.-% eines Polyamids,

10 B) 1 bis 20 Gew.-% roter Phosphor

C) 0,1 bis 15 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikates
(Phyllosilikates)

15 D) 0 bis 70 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,

wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A) bis D) 100 % ergibt.

20

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art sowie die hierbei erhältlichen Formkörper.

25

Die Abmischung von Polyamiden mit rotem Phosphor zur FlammSchutzausrüstung ist seit langem bekannt, z.B. aus DE-A 19 31 387 und DE-A 19 67 354.

30 Die Verwendung von delaminierten Schichtsilikaten in Polyamiden ist z.B. aus E.P. Giannelis, Adv. Mater. 8, 29-35, 1996, bekannt.

Bei Polyamid 6 oder dessen Blends mit anderen Polyamiden oder Copolyamiden, welche insbesondere von Caprolactam abgeleitete

35 Einheiten enthalten, treten jedoch häufig Schwierigkeiten bei der Verarbeitung - insbesondere bei glasfaserhaltigen Produkten - auf.

Bei der Verarbeitung und/oder längerer Heißlagerung (ein Maß für
40 die Höhe der möglichen Dauergebrauchstemperatur z.B. bei Elektro- und Elektronikteilen) wird Caprolactam bzw. Caprolactamdimer (durch partielle Spaltung des Polyamids) gebildet, wodurch in der Form ein Belag gebildet wird und die mechanischen sowie Flamm-

schutzigenschaften sich u.a. durch Molekulargewichtsabbau ver-

45 schlechtern. Bei Anwendungen von Formteilen als Schalter führt diese Belagsbildung z.B. zu Fehlschaltungen. Dies gilt nicht

nur für aus Caprolactam hergestellte Polyamide, sondern für aus Lactam-Monomeren aufgebaute Polyamide im allgemeinen.

Aus der DE-A 44 02 917 ist es bekannt, die Caprolactam-Monomeren 5 und/oder Dimeren sowie Oligomere zu reduzieren, wobei pulverförmige Alumosilikate während der Compoundierung zugegeben werden.

Durch diese Verfahrensweise wird zwar eine Reduzierung des 10 Oligomer- bzw. Monomergehaltes erzielt, jedoch werden die in die Mineralien teilweise eingelagerten oder an der Oberfläche adsorbierten Oligomere nur physikalisch (nicht chemisch) gebunden; d.h. die Oligomeren bleiben weiterhin extrahierbar. Die mechanischen Eigenschaften wie Reißdehnung und Kerbschlagzähig- 15 keit sind unbefriedigend wie auch die Wärmeformbeständigkeit (HDT).

Sind verstärkte flammgeschützte Polyamide für viele Anwendungen erforderlich, resultiert die Zugabe z.B. von Glasfasern in einem 20 schlechten Brandverhalten. Die Ursache liegt in einem sog. Dochteffekt der Glasfasern, wodurch der Probekörper auch nach Entfernen der Zündflamme weiterbrennt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, flamm- 25 geschützte, insbesondere aus Lactam-Monomeren aufgebaute Polyamidformmassen zur Verfügung zu stellen, welche bei der Verarbeitung ein geringeres Ausblühen zeigen und eine höhere Dauergebrauchstemperatur zulassen bei gleichzeitig akzeptablen mechanischen und Flammsechutzeigenschaften.

30 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, flammgeschützte, Polyamide zur Verfügung zu stellen, welche hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften vergleichbar mit faserverstärkten und flammgeschützten Polyamidformmassen sind (ins- 35 besondere in Bezug auf Steifigkeit und Reißfestigkeit), jedoch eine bessere Phosphorstabilität und Brandverhalten, insbesondere für sehr dünnwandige Formkörper, aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Be- 40 vorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Überraschenderweise führt die Kombination aus rotem Phosphor mit delaminierten Schichtsilikaten, insbesondere bei Polyamid 6 enthaltenen PA-Formmassen zu einer sehr geringen Neigung zum Aus- 45 blühen bei der Verarbeitung sowie einer reduzierten Belagsbildung

durch Caprolactam bzw. Caprolactamdimeren oder -oligomeren bei höherer Dauergebrauchstemperatur der Formteile.

Überraschenderweise führt die Kombination von rotem Phosphor mit delaminierten Schichtsilikaten zu einer besseren Phosphorstabilität, so daß Formkörper in Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit auch bei erhöhter Temperatur eingesetzt werden können. Die Flammsechutzeigenschaften sind bei sehr dünnwandigen Formteilen wesentlich verbessert, wobei die mechanischen Eigenschaften mit faserverstärkten Polyamidformmassen vergleichbar sind.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 98, vorzugsweise 20 bis 97 und insbesondere 30 bis 95 Gew.-% eines Polyamids.

Die Polyamide der erfindungsgemäßen Formmassen weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf bestimmt in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C auf gemäß ISO 307.

Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polyaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 4 bis 14, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Naphthalindicarbonsäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 4 bis 14, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

5

Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094,

10 EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungs-

15 verhältnis beliebig ist.

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3

20 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444).

Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

25

Selbstverständlich können auch Mischungen (Blends) derartiger Polymere eingesetzt werden.

Bevorzugt sind insbesondere Polyamide, welche mindestens 5, 30 vorzugsweise 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A), Einheiten enthalten, welche sich von Lactam-Monomeren ableiten.

Geeignete Lactam-Monomere weisen 7 bis 13 Ringglieder auf.

35 Bevorzugte Polyamide enthalten Einheiten, welche sich vorzugsweise von Laurinlactam, Acpryllactam, ϵ -Caprolactam und Butyrolactam ableiten, wobei Polyamid 6 und Polyamid 12 sowie Copolyamide 6/66 und Copolyamide aus Caprolactam und Terephthalsäure/Isophthalsäure (z.B. PA 6/6T, PA 6/6I) bevorzugt sind.

40

Insbesondere bevorzugt sind Copolyamide 6/66, wobei der Anteil an Caprolactam-Einheiten vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Copolyamid, beträgt. Selbstver-

45 werden.

Weiterhin bevorzugt sind Polamide A, welche aus einer Mischung (sog. Blends), bezogen auf 100 Gew.-% A), aus

5 A1) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 90 Gew.-% eines aus Lactam-Monomeren erhältlichen Polyamids, vorzugsweise Polyamid 6, mit

A2) 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 90 Gew.-% eines von A1) verschiedenen Polyamids

10 bestehen.

Als Komponente A2) eignen sich halbkristalline oder amorphe Harze, wie bereits vorstehend ausgeführt, welche keine Einheiten 15 enthalten, die sich von Lactam-Monomeren ableiten.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% roten Phosphor.

20 Die mittlere Teilchengröße (d_{50}) der in den Formmassen verteilten Phosphorartikel liegt üblicherweise im Bereich bis zu 2 mm, vorzugsweise 0,0001 bis 0,5 mm.

25 In der Regel kann der Phosphor in Pulverform leicht in die erfindungsgemäßen Formmassen eingearbeitet werden, wobei der Phosphor meist als phlegmatisierter Phosphor vorliegt (s. EP-A 176 836, EP-A 384 232 und DE-A 19 648 503). Außerdem sind Konzentrate von phlegmatisiertem Phosphor z.B. in einem 30 Polyamid oder einem Elastomeren geeignet, welche Phosphorgehalte bis zu 60 Gew.-% aufweisen können.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 9 Gew.-% 35 eines delaminierten Schichtsilikates (Phyllosilikat).

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO_4 -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion 40 lautet $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

45

Als Beispiele für synthetische und natürliche Schichtsilikate (Phyllosilikate) seien Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Fluorhectorit, Saponit, Beidellit, Talkum, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit und Fluor enthaltende synthetische Talkum-Typen genannt.

Unter einem delaminierten Schichtsilikat im Sinne der Erfindung sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Hydrophobierungsmitteln und gegebenenfalls anschließender Monomerzugabe (sog. Quellung z.B. mit sog. AH-Salzen) die Schichtabstände zunächst vergrößert werden.

Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Å, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Å.

Durch anschließende Polykondensation oder Mischung z.B. durch Konfektionierung des hydrophobierten und gegebenenfalls gequollenen Schichtsilikates mit Polyamiden erfolgt die Delaminierung der Schichten, welche im Formkörper vorzugsweise zu einem Schichtabstand von mindestens 40 Å, vorzugsweise mindestens 50 Å führen.

Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen) mit sogenannten Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

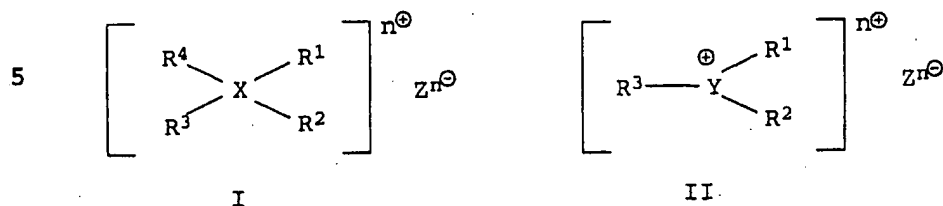
Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen Monomeren oder Polymeren, in welches das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen. Die Menge der austauschbaren Metallionen wird üblicherweise in Milliäquivalenten (meq) pro 100 g Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauschkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schichtsilikate mit einer Kationenaustauschkapazität von mindestens 50, vorzugsweise 80 bis 130 meq/100 g.

Geeignete organische Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



10 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe tragen kann oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen,

20

X für Phosphor oder Stickstoff,

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

25 n

für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z

für ein Anion

30 steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfo-
gruppen, wobei Carboxylgruppen besonders bevorzugt sind, da durch
derartige funktionelle Gruppen eine verbesserte Anbindung an die
35 Endgruppen des Polyamides erfolgt.

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren,
insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom,
Fluor, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und
40 Carboxylat, insbesondere Acetat, bevorzugt sind.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in
der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte
Suspendiermittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit
45 Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlen-
stoffatomen. Es kann vorteilhaft sein, zusammen mit dem wäßrigen
Medium einen Kohlenwasserstoff, zum Beispiel Heptan, einzusetzen,

da die hydrophobierten Schichtsilikate mit Kohlenwasserstoffen gewöhnlich verträglicher sind als mit Wasser.

Weitere geeignete Beispiele für Suspendiermittel sind Ketone und
5 Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittels zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat üblicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist
10 vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend
15 unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

20 Für Polyamide sind Alkylammoniumionen bevorzugt, welche insbesondere durch Umsetzung von geeigneten ω -Aminocarbonsäuren wie ω -Aminododecansäure, ω -Aminoundecansäure, ω -Aminobuttersäure, ω -Aminocaprylsäure oder ω -Aminocaprinsäure mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphor-
25 säure oder Methylierungsmitteln wie Methyljodid erhältlich sind.

Weitere bevorzugte Alkylammoniumionen sind Laurylammonium-, Myristylammonium, Palmitylammonium-, Stearylammmonium-, Pyridinium-, Octadecylammonium-, Monomethyloctadecylammonium-
30 und Dimethyloctadecylammoniumionen.

Als geeignete Phosphoniumionen seien beispielsweise Docosyltrimethylphosphonium, Hexatriacontyltricyclohexylphosphonium, Octadecyltriethylphosphonium, Dicosyltriisobutylphosphonium,
35 Methyltrinonylphosphonium, Ethyltrihexadecylphosphonium, Dimethyldidecylphosphonium, Diethyldioctadecylphosphonium, Octadecyldiethylallylphosphonium, Trioctylvinylbenzylphosphonium, Dioctydecylethylhydroxyethylphosphonium, Docosyldiethyldichlorbenzylphosphonium, Octylnonyldecylpropargylphosphonium Triiso-
40 butylperfluordecylphosphonium, Eicosyltrihydroxymethylphosphonium, Triacontyltris-cyanethylphosphonium und Bis-trioctylethylendiphosphonium genannt.

Weitere geeignete Hydrophobierungsmittel sind u.a. in der
45 WO 93/4118, WO 93/4117, EP-A 398 551 und DE-A 36 32 865 beschrieben.

Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate einen Schichtabstand von 10 bis 50 Å, vorzugsweise von 13 bis 40 Å auf. Der Schichtabstand bedeutet üblicherweise den Abstand von der Schichtunterkante der oberen Schicht zur Schichtoberkante der unteren Schicht.

Das auf die vorstehende Weise hydrophobierte Schichtsilikat kann anschließend in Suspension oder als Feststoff mit den Polyamid-Monomeren oder -Präpolymeren gemischt und die Polykondensation in üblicher Weise durchgeführt werden.

Hierbei ist es möglich, den Schichtabstand weiter zu vergrößern, indem man das Schichtsilikat mit Polyamidmonomeren bzw. Präpolymeren bei Temperaturen von 25 bis 300, vorzugsweise von 100 bis 280 und insbesondere von 200 bis 260°C über eine Verweilzeit von 5 bis 120 Min, vorzugsweise von 10 bis 60 Min umsetzt (sog. Quellung). Je nach Dauer der Verweilzeit und Art des gewählten Monomeren vergrößert sich der Schichtabstand zusätzlich um 10 bis 150, vorzugsweise um 20 bis 50 Å. Die Länge der Blättchen beträgt üblicherweise bis zu 2000 Å, vorzugsweise bis zu 1500 Å. Anschließend führt man die Polykondensation in üblicher Weise durch. Besonders vorteilhaft wird die Polykondensation unter gleichzeitiger Scherung durchgeführt, wobei vorzugsweise Scherspannungen gemäß DIN 11 443 von 10 bis 10⁵ Pa, insbesondere 10² bis 10⁴ Pa vorliegen.

Die Zusatzstoffe D) können hierbei zu den Monomeren oder zur Präpolymerschmelze (Entgasungsextruder) hinzugegeben werden.

Als weitere bevorzugte Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen sei das Mischen der einzelnen Komponenten A) bis D) mittels üblicher Vorrichtungen wie z.B. Extrudern genannt. Nach der Extrusion wird das Extrudat gekühlt und zerkleinert.

Die Polyamidformmassen kann man danach einer weiteren thermischen Behandlung, d.h. einer Nachkondensation in fester Phase unterwerfen. In Temperaggregaten wie z.B. einem Taumler-Mischer oder kontinuierlich sowie diskontinuierlich betriebenen Temperrohren tempert man die in der jeweiligen Bearbeitungsform vorliegende Formmasse, bis die gewünschte Viskositätszahl VZ oder relative Viskosität η_{rel} des Polyamids erreicht wird. Der Temperaturbereich der Temperung hängt vom Schmelzpunkt der reinen Komponente A) ab. Bevorzugte Temperaturbereiche sind 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 30°C unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes der reinen Komponenten A). Das Verfahren erfolgt vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre, wobei Stickstoff und überhitzter Wasserdampf als Inertgase bevorzugt sind.

Die Verweilzeiten betragen im allgemeinen von 0,5 bis 50, vorzugsweise von 4 bis 20 Stunden. Anschließend werden aus den Formmassen mittels üblicher Vorrichtungen Formteile hergestellt.

- 5 Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 70, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten.

- Weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, 10 vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

- Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevor- 15 zugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäure-ester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

- 20 Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

- 25 Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomerer vorgestellt.

- Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen- 30 Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

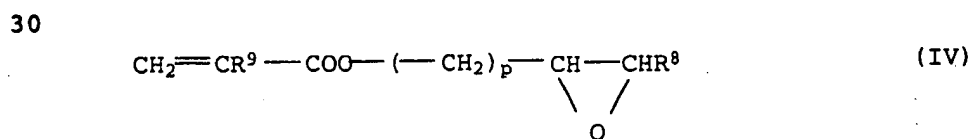
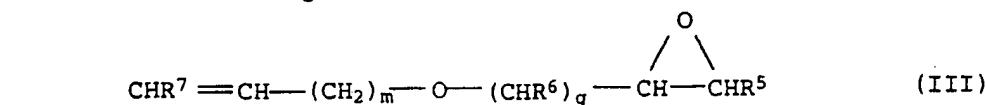
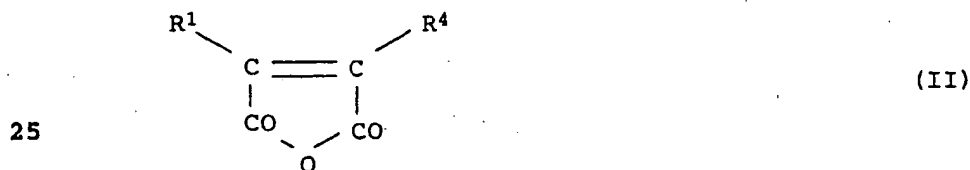
EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

- 35 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, 40 cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclobiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. 45 Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien-5-ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugs-

weise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven 5 Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl-(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des 10 Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. 15 Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomeren-



35 wobei R^1 bis R^9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^1 bis R^9 Wasserstoff, wobei m für 40 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Malein- 45 säure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie

t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

5

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäure-

10 estern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

15

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

20 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

25

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

30 Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

35 Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

40 Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

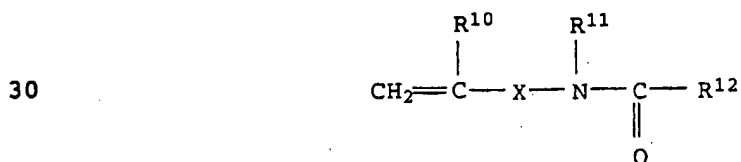
45 Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate,

Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat 5 copolymerisiert werden.

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zwei- 10 schaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am 15 Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier 20 geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, 25 latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

35 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

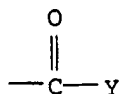
R^{10} Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

R^{11} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, 40 insbesondere Phenyl,

R^{12} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe oder $-\text{OR}^{13}$

45 R^{13} eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

- X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe oder



5

- Y O-Z oder NH-Z und

- Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

10

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

- Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

- 20 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

25

Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren.

- 30 Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen
- 40 Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

- Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben

gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

5 Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

10 Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

15	Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
	I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
20	II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
	III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
25	IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
30	V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

35

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung

40 von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidyl-

45 acrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend

genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen
5 Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind eben-
10 falls bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

15 Weiterhin können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

20 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Kupferverbindungen aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren
25 Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien
30 verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin
35 und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, PA22, Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid eingesetzt werden.

40 Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, ge-
45 sättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes enthalten.

5 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

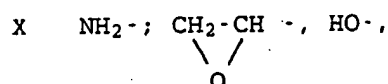
10 Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen

15 Formel III



20 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



25 n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan,
30 Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05
35 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Bevorzugt sind faserförmige Füllstoffe mit einer mittleren arithmetischen Faserlänge von 150 bis 300 µm, bevorzugt 200 bis 270 µm
40 und insbesondere 220 bis 250 µm. Der mittlere Durchmesser beträgt im allgemeinen von 3 bis 30 µm, bevorzugt von 8 bis 20 µm und insbesondere 10 bis 14 µm.

Die gewünschte Faserlänge kann z.B. durch Mahlen in einer Kugelmühle eingestellt werden, wobei eine Faserlängenverteilung entsteht.
45

Eine weitere Reduzierung der Faserlänge führt, wenn die mittlere Faserlänge $<200\text{ }\mu\text{m}$ ist, zu einem rieselfähigen Schüttgut, das wie ein Pulver in das Polymer eingemischt werden kann. Aufgrund der geringen Faserlänge tritt beim Einarbeiten nur noch eine geringe
5 weitere Verkürzung der Faserlänge ein.

Der Fasergehalt wird üblicherweise nach Veraschen des Polymeren bestimmt. Zur Bestimmung der Faserlängenverteilung wird im allgemeinen der Ascherückstand in Silikonöl aufgenommen und bei
10 20-facher Vergrößerung des Mikroskops fotografiert. Auf den Bildern können bei mindestens 500 Fasern die Länge ausgemessen und der arithmetische Mittelwert (d_{50}) daraus berechnet werden.

Geeignet sind weiterhin nadelförmige mineralische Füllstoffe,
15 unter welchen mineralische Füllstoffe mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden werden sollen. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische
20 Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure,
25 Magnesiumcarbonat (Kreide), Kaolin (insbesondere kalzinierter Kaolin), gepulverter Quarz, Glimmer, Talkum, Feldspat und insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine gute
30 Phosphorstabilität aus. Formkörper der erfindungsgemäßen Formmassen zeigen eine höhere Dauergebrauchstemperatur in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften.

35 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich weiterhin durch eine gute Verarbeitbarkeit (geringer Formbelag) aus. Formkörper der erfindungsgemäßen Formmassen zeigen eine höhere Dauergebrauchstemperatur unter verringerter Monomerbildung bei gleichzeitig guten mechanischen und Flammsechutzeigenschaften aus.

40 Die Formkörper weisen einen $1-[-2-1-]_n-2$ Schichtaufbau auf, wobei 1 die Thermoplastmatrix darstellt und die Schicht 2 das delaminierte Schichtsilikat bedeutet und n für eine ganze Zahl von mindestens 50, vorzugsweise mindestens 100, steht.

45

Sie eignen sich daher zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere für den Elektro- und Elektronikbereich, wobei Anwendungen als Lampenteile (z.B. Lampenfassungen und -halterungen), Stecker, Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse von Kondensatoren, 5 Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren besonders bevorzugt sind.

Beispiele

10 I. Herstellung der Komponente C

In einem Reaktionskessel wurden 1 kg gereinigter Montmorillonit als 2 gew.-%ige wäßrige Lösung mit einer Ionenaustauschkapazität von 120 meq/100 g mit 40 g (2,5 mol) ω -Aminoundecansäure sowie 15 1 l 3-molarer wäßriger HCl bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 30 Min umgesetzt.

Anschließend wurde die Suspension filtriert, der Niederschlag mit Wasser gereinigt und sprühgetrocknet.

20

Der Schichtabstand betrug 29,2 Å (bestimmt durch Röntgenweitwinkelstreuung: $\lambda = 0,15418$ nm).

II. Beispiele 1 bis 3, 1V und 2V

25

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt

Komponente A/1

30 Polyamid 66 mit einer Viskositätszahl (VZ) von 152 ml/g (gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger H_2SO_4 gemäß ISO 307).

Komponente A/2

35 Polyamid 66 mit einer VZ von 75 ml/g.

Komponente B

Roter Phosphor (enthaltend 0,7 Gew.-% Dioctylphthalat als 40 Phlegmatisierungsmittel) der mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 45 μm .

Komponente C

45 wie vorstehend unter I beschrieben.

Komponente D

D/1

Ein Olefinpolymerisat aus

5

- 60 Gew.-% Ethylen
- 35 Gew.-% n-Butylacrylat
- 4,3 Gew.-% Acrylsäure
- 0,7 Gew.-% Maleinsäureanhydrid

10

mit einem MFI von 10 g/10 min bei 190°C und 1,16 kg Belastung.

D/2

Glasfasern mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm.

15

D/3

Zinkoxid.

III. Herstellung der Formmassen

20

1. Konfektionierung (Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1V)

Die Komponenten A/1 bis D) wurden auf einem Zweischneckenextruder (120 U/min, 30 kg/h) bei 280°C konfektioniert, verstrangt und im Wasserbad gekühlt sowie granuliert. Das Granulat wurde bei 80°C im Vakuum getrocknet und bei 280°C auf einer Spritzgußmaschine zu Normprüfkörpern verarbeitet.

25

2. Direktkonfektionierung (Beispiel 2 und 2V)

30

Komponente A/2

wurde mit den Komponenten B) bis D) auf einem Entgasungsextruder bei 270°C konfektioniert, gekühlt und granuliert.

35

Anschließend wurde das Granulat in einem feststehenden Temperrohr (doppelwandig, von außen mit Öl auf Temperatur beheiztes Glasrohr von 120 mm Innendurchmesser und 1000 mm Länge, das mit 120 l/min überhitztem Wasserdampf durchströmt wurde) bei 180°C diskontinuierlich auf eine VZ von 150 ml/g getempert. Die Verweilzeit betrug 12 Stunden.

40

3. In-situ-Herstellung (Beispiel 3)

45 2000 g einer 64 %igen Lösung von AH-Salz (1:1-Gemisch aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin) in Wasser wurde bei 90°C in einem Polykondensationsreaktor mit 82 g Komponente C) versetzt und

unter Stickstoffspülung 1 h gerührt. Anschließend wurde die Temperatur auf 290°C erhöht und der Druck auf ca. 20 bar eingestellt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde der Druck innerhalb einer Stunde auf 1 bar reduziert und weitere 3 Stunden nach-

5 kondensiert. Das erhaltene Polymer wurde ausgetragen und granuliert. Die VZ betrug 153 ml/g. Das erhaltene Granulat (Komponente A3) wurde nach Trocknung wie unter 1 beschrieben mit den Komponenten B) und D) gemischt und wie üblich konfektioniert.

10 Für den Brandtest wurden Stäbe abgespritzt und nach üblicher Konditionierung entsprechend UL 94 geprüft.

Das Ausmaß der Hydrolyse des roten Phosphors wurde durch Lagerung in Wasser bei 60°C über 100 Tage bestimmt. Dazu wurden Norm-

15 kleinstäbe gespritzt, in Wasser gelagert und anschließend der Gehalt an löslichen Phosphorverbindungen quantitativ bestimmt.

Der E-Modul wurde gemäß ISO 527, die Reißfestigkeit gemäß ISO 527 bestimmt.

20 Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Bei- spiel	Zusammensetzung [Gew.-%]						UL 94			E- Modul [MPa]	Schlag- zähig- keit [kJ/m ²]	Festig- keit [MPa]	P-Gehalt im Wasser [ppm]
							1/16'	1/32'	1/64'				
1	67,3	A/1	6B	5C	6 D/1	15 D/2	0,7 D/3	VO	VO	V1	132	57	40
2	67,3	A/2	6B	5C	6 D/1	15 D/2	0,7 D/3	VO	VO	V1	130	55	45
3	72,3	A/3*)	6B		6 D/1	15 D/2	0,7 D/3	VO	V1	V1	130	53	45
1V	62,3	A/1	6B	-	6 D/1	25 D/2	0,7 D/3	VO	VO	V-	125	56	90
2V	62,3	A/2	6B	-	6 D/1	25 D/2	0,7 D/3	VO	V1	V-	125	53	90

*) Komponente A/3 enthielt 6,9 Gew.-% C, bezogen auf Polyamid

Beispiele 4 bis 6, 3V bis 5V

I. Herstellung der Komponente C

5

In einem Reaktionskessel wurden 1 kg gereinigter Montmorillonit als 2 gew.-%ige wäßrige Lösung mit einer Ionenaustauschkapazität von 120 meq/100 g mit 40 g (2,5 mol) ω -Aminoundecansäure sowie 1 l 3-molarer wäßriger HCl bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 30 Min umgesetzt.

Anschließend wurde die Suspension filtriert, der Niederschlag mit Wasser gereinigt und sprühgetrocknet.

15 Der Schichtabstand betrug 29,2 Å (bestimmt durch Röntgenweitwinkelstreuung: $\lambda = 0,15418$ nm).

II. Es wurden folgende Komponenten eingesetzt

20 Komponente A/4

Polyamid 6 mit einer Viskositätszahl (VZ) von 150 ml/g (gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger H_2SO_4 gemäß ISO 307).

25 Komponente A/5

Polyamid 6/6T (30 Gew.-% Einheiten, welche sich von ϵ -Caprolactam ableiten und
70 Gew.-% Einheiten, welche sich von Hexamethylen-
30 diamin und Terephthalsäure ableiten)
mit einer VZ von 150 ml/g gemäß ISO 307.

Komponente B

35 Roter Phosphor (enthaltend 0,7 Gew.-% Dioctylphthalat als Phlegmatisierungsmittel) der mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 45 μm .

Komponente C

40

wie vorstehend unter I beschrieben.

45

Komponente D

D/1

Ein Olefinpolymerisat aus

5

- 60 Gew.-% Ethylen
- 35 Gew.-% n-Butylacrylat
- 4,3 Gew.-% Acrylsäure
- 0,7 Gew.-% Maleinsäureanhydrid

10

mit einem MFI von 10 g/10 min bei 190°C und 1,16 kg Belastung.

D/2

Glasfasern mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm.

15

D/3

Zinkoxid.

D/4

- 20 Wärmestabilisator auf Kupferbasis : Cu-Gehalt: 0,76 Gew.-%
(Ultrabatch® 61 der BASF AG).

III. Herstellung der Formmassen

- 25 1. Konfektionierung (Beispiel 4 bis 5 und Vergleichsbeispiele 3V
und 4V)

- Die Komponenten A/4 oder A/5 bis D) wurden auf einem Zwei-
schneckenextruder (200 U/min, 50 kg/h) bei 280°C konfektioniert,
30 verstrangt und im Wasserbad gekühlt sowie granuliert. Das
Granulat wurde bei 80°C im Vakuum getrocknet und bei 270°C auf
einer Spritzgußmaschine verarbeitet.

2. In-situ-Herstellung (Beispiel 7)

35

- Zu 10 kg einer ε-Caprolactamschmelze wurden bei 200°C, 5 bar 500 g
Komponente C) gegeben und 10 Min gerührt. Anschließend wurden
500 ml Wasser unter Druckerhalt zudosiert und die Temperatur auf
270°C erhöht. Nach einstündigem Rühren (unter Druckerhalt) wurde
40 der Kessel über einen Zeitraum von 1 Stunde auf 1000 mbar ent-
spannt und 2 Stunden bei 700 mbar weiterkondensiert. Das Polyamid
(Komponente A/6, enthaltend bereits 5 Gew.-% Komponente C),
bezogen auf das Polyamid) hatte eine VZ von 140 ml/g. Die Zugabe
der anderen Komponenten erfolgte wie unter III.1 beschrieben
45 mittels üblicher Konfektionierung.

3. Direktkonfektionierung (Beispiel 6 und 5V)

Ein Polyamidpräpolymer mit einer VZ von 80 ml/g wurde mit den Komponenten B) bis D) auf einem Entgasungsextruder bei 270°C 5 konfektioniert, gekühlt und granuliert.

Anschließend wurde das Granulat in einem feststehenden Temperrohr (doppelwandig, von außen mit Öl auf Temperatur beheiztes Glasrohr von 120 mm Innendurchmesser und 1000 mm Länge, das mit 120 l/min 10 überhitztem Wasserdampf durchströmt wurde) bei 180°C diskontinuierlich auf eine VZ von 150 ml/g getempert (Komponente A/7). Die Verweilzeit betrug 12 Stunden.

Die Komponenten A/4 und A/6 sowie das Präpolymer der Komponente 15 A/7 wurden jeweils vor der Abmischung mit den Komponenten B) bis D) mit Wasser extrahiert.

Für den Brandtest wurden Stäbe abgespritzt und nach üblicher Konditionierung entsprechend UL 94 geprüft.

20

Der Restextrakt (%) vor der Heißlagerung wurde durch Extraktion des Granulates (Komponenten A) bis D)) mit Methanol (16 h) bestimmt. Nach der Extraktion wurde das Methanol abgetrennt und der Restextraktgehalt (Dimer-, Monomer- und Oligomergehalt) gravi- 25 metrisch bestimmt. Für die Heißlagerung wurde Granulat 24 h bei 200°C unter Stickstoff gelagert und anschließend mit Methanol 16 h extrahiert. Anschließend wurde das Methanol entfernt und gravimetrisch der Restextraktgehalt bestimmt.

30 Der E-Modul wurde gemäß ISO 527, die Reißfestigkeit gemäß ISO 527 bestimmt.

Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

35

40

45

Tabelle 2

	Bei- spiel	Zusammen- setzung [Gew.-%]	UL 94 1/16" 1/32" 1/64"	E-Modul (MPa)	Reiß- festig- keit (MPa)	Rest- extrakt vorher (%)	Rest- extrakt nach 24h 200°C (%)	Her- stel- lung
5								
10	4	66,55 A/4 6 B; 5 C; 6 D/1; 15 D/2; 0,7 D/3; 0,75 D/4;	VO VO V1	8320	140	0,62	0,84	III.1
15	3V	61,55 A/4 6 B; 6 D/1; 25 D/2; 0,7 D/3; 0,75 D/4	VO VO V-	8410	135	0,71	2,75	III.1
20	5	67,3 A/5 6B 5C 6 D/1 15 D/2 0,7 D/3	VO VO VO	8500	142	-	-	III.1
25	4V	62,3 A/5 6B 6 D/1 25 D/2 0,7 D/3	VO VO V1	8500	137	-	-	III.1
30	6	wie Bei- spiel 4*)	VO	8240	135	0,69	0,93	III.3
	5V	wie Bei- spiel 3V*)	VO	8330	135	0,69	2,53	III.3
35	7	71,55 A/6 6 B; 6 D/1; 15 D/2; 0,7 D/3 0,75 D/4	VO	8050	130	0,53	0,79	III.2

*) jedoch mit Komponente A/7

V = zum Vergleich

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
5
A) 10 bis 98 Gew.-% eines Polyamids
B) 1 bis 20 Gew.-% roter Phosphor,
10 C) 0,1 bis 15 Gew.-% eines delaminierten Schichtsilikates
(Phyllosilikates),
D) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,
15 wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis
D) 100 % ergibt.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend 5 bis
20 40 Gew.-% eines faserförmigen Verstärkungsstoffes D).
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in
denen die Komponente A) aus einem Polyamid aufgebaut ist,
welches mindestens 5 Gew.-% Einheiten enthält, bezogen auf
25 100 Gew.-% A), welche sich von Lactam-Monomeren ableiten.
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in
denen das Polyamid A) aus einer Mischung von, bezogen auf
30 100 Gew.-% A),
A1) 5 bis 95 Gew.-% Polyamid 6 mit
A2) 5 bis 95 Gew.-% eines von A1) verschiedenen Polyamids
besteht.
35
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2,
in denen das Polyamid aus Polyamid 6, Polyamid 12, Polyamid
6/66, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/6I, Polyamid 66, Polyamid
610, Polyamid 46 oder deren Mischungen aufgebaut ist.
40
6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5,
enthaltend als Schichtsilikat C) Montmorillonit, Smectit,
Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit,
Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidellit, Non-
45 tronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluor-
vermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkum-
Typen oder deren Mischungen.

7. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- 5 8. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.
9. Formkörper nach Anspruch 8, welche einen Schichtaufbau $1-[-2-1-]_n2$ aufweisen, wobei die Schicht 1 die Thermoplastmatrix und die Schicht 2 das delaminierte Schichtsilikat bedeutet.
- 10 10. Formkörper nach den Ansprüchen 8 oder 9, in denen der Schichtabstand des delaminierten Schichtsilikates mindestens 40 Å beträgt.
- 15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K3/32 C08K3/34 C08L77/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 25 51 718 A (BASF AG) 2 June 1977 see page 5; examples 1,3; table 1 see claim 1	1-10
Y	GIANNELIS E P: "POLYMER LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES" ADVANCED MATERIALS, vol. 8, no. 1, 1 January 1996, pages 29-35; XP000551307 cited in the application see the whole document	1-10
A	EP 0 312 471 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 April 1989 see claim 1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 1998

Date of mailing of the international search report

26/05/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00595

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2551718 A	02-06-1977	BE 848484 A	18-05-1977
		CH 601421 A	14-07-1978
		FR 2332306 A	17-06-1977
		GB 1561384 A	20-02-1980
		JP 52063955 A	26-05-1977
		NL 7612726 A	23-05-1977
		US 4092284 A	30-05-1978
<hr/>			
EP 0312471 A	19-04-1989	FR 2621594 A	14-04-1989
		CA 1308210 A	29-09-1992
		DE 3884734 D	11-11-1993
		DE 3884734 T	16-06-1994
		DK 565988 A	12-04-1989
		FI 884681 A	13-04-1989
		IN 172231 A	15-05-1993
		JP 1129061 A	22-05-1989
		PT 88720 B	31-12-1992
		US 4921896 A	01-05-1990
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00595

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K3/32 C08K3/34 C08L77/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 25 51 718 A (BASF AG) 2. Juni 1977 siehe Seite 5; Beispiele 1,3; Tabelle 1 siehe Anspruch 1	1-10
Y	GIANNELIS E P: "POLYMER LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES" ADVANCED MATERIALS, Bd. 8, Nr. 1, 1. Januar 1996, Seiten 29-35, XP000551307 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 312 471 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19. April 1989 siehe Anspruch 1	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00595

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2551718 A	02-06-1977	BE 848484 A	18-05-1977
		CH 601421 A	14-07-1978
		FR 2332306 A	17-06-1977
		GB 1561384 A	20-02-1980
		JP 52063955 A	26-05-1977
		NL 7612726 A	23-05-1977
		US 4092284 A	30-05-1978
EP 0312471 A	19-04-1989	FR 2621594 A	14-04-1989
		CA 1308210 A	29-09-1992
		DE 3884734 D	11-11-1993
		DE 3884734 T	16-06-1994
		DK 565988 A	12-04-1989
		FI 884681 A	13-04-1989
		IN 172231 A	15-05-1993
		JP 1129061 A	22-05-1989
		PT 88720 B	31-12-1992
		US 4921896 A	01-05-1990